UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN MAGNETISMUS EINIGER KOBALT- UND NICKELSALZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD. LANDBAU BIBL.

VORGELEGT VON

HEINRICH MOEHLE

AUS STEELE, KR. ESSEN.

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1910.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **E. Dorn.**

Meinen lieben Eltern!

Inhalt.

Seite

Einleitung 7
Inhaltsübersicht 7
Literatur des Gegenstandes 8
Methode der Untersuchungen 12
Beschreibung des Torsionsapparates 14
Verlauf der Beobachtungen 18
Versuche an Flüssigkeiten 20
Bestimmung der Empfindlichkeit 21
Kobaltkaliumsulfat 22
Kobaltammoniumsulfat 25
Nickelkaliumsulfat 26
Nickelammoniumsulfat 27
Nickelammoniumchlorid 28
Nickelchlorat 29
Kobaltchlorat 30
Purpureokobaltchlorid 33
Roseokobaltchlorid 33
Kobaltnatriumnitrit 34
Zusammenfassung und Diskussion der Resultate . . . 36

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544726_0108

Einleitung.

Inhaltsübersicht.

Auf freundliche Anregung des Herrn Geheimrats Prof. Dr. E. Dorn habe ich mich mit der magnetischen Untersuchung einiger Normal-Doppel- und Komplexsalze des Kobalts und Nickels beschäftigt. Dazu diente ein Torsionsapparat, der im wesentlichen nach dem Prinzip des G. Wiedemannschen Torsionsapparates gebaut war.

Im hiesigen physikalischen Institut hatte Herr Dr. P. Tänzler den Magnetismus von Argon und Helium und Herr Dr. R. Bernstein den Magnetismus von Wasserstoff und verschiedener anderer Gase und Dämpfe mit diesem Torsionsapparat bestimmt. Diese Versuche, bei denen es wegen der außerordentlich kleinen Werte bei der Bestimmung der Suszeptibilität auf eine große Genauigkeit und Empfindlichkeit ankam, gaben schon eine Gewähr für die Leistungsfähigkeit dieses Apparates, die aber an der Hand der Resultate von einigen, schon untersuchten Flüssigkeiten noch besonders geprüft wurde.

Es wurde der Magnetismus folgender wässeriger Salzlösungen im Verhältnis zu dem des Wassers untersucht:

der Normalsalze:

Kobaltnitrat,
Nickelnitrat,

der Doppelsalze:

Kobaltammoniumsulfat,
Kobaltkaliumsulfat,
Nickelammoniumsulfat,
Nickelammoniumchlorid,
Nickelkaliumsulfat,

der Komplexsalze:

Purpureokobaltchlorid,
Roseokobaltchlorid,
Kobaltnatriumnitrit.

Es sollte die Suszeptibilität der verschiedenen Salzlösungen bei einer gewissen Dichte bestimmt werden. Dadurch konnte man gleichzeitig einen allgemeinen Überblick über die magnetischen Verhältnisse bei der Gruppierung der Salze in Normal-Doppel- und Komplexsalze gewinnen.

In der Diskussion der gewonnenen Resultate wird nun auf das magnetische Feld hingewiesen als das wahrscheinlich geeignetste Mittel zur genaueren Erkenntnis der bisher noch wenig erforschten Doppel- und Komplexsalze.

Literatur des Gegenstandes.

Untersuchungen über den Magnetismus von Flüssigkeiten sind in großer Zahl bisher ausgeführt worden. Von der älteren Literatur haben die Arbeiten von Faraday,[1]) E. Becquerel,[2]) Arndtsen,[3]) H. Becquerel,[4]) Plücker[5]) und Borgmann[6]) nur historisches Interesse.

Faraday hat zuerst mit der Torsionswage ausgesprochene Resultate erhalten. An dem Hebel einer Torsionswage befestigte er eine Glaskugel, die entweder luftleer oder mit magnetischer Flüssigkeit gefüllt war. In geringem Abstand von der Glaskugel stellte er einen Stahlmagneten auf und maß dann den Torsionswinkel, der erforderlich war, um die Kugel jedesmal an einer mit Spiegel, Skala und Fernrohr genau fixierten Stelle des Feldes festzuhalten.

---

1) Faraday, Exp. Res. 3, 497. Pogg. Ann. 88. 557. 1855. s. auch Wiedem. „Elektrizität“ Bd. III. 980.

2) Ann. chim. phys. (3) 28. 313. 1850; 44. 223. 1855.

3) Pogg. Ann. 104. 600. 1858.

4) Ann. chim. phys. (5) 12. 5. 1877.

5) Pogg. Ann. 74. 321. 1848.

6) Wied. Ann. Bbl. 3. 812. 1879.

E. Becquerel benutzte zu seinen quantitativen Untersuchungen eine andere Torsionsmethode. Er bestimmt zunächst die Ablenkung des an einem Torsionsdraht hängenden Körpers im Magnetfeld. Dann umgibt er denselben Körper mit den verschiedenen magnetischen Flüssigkeiten und bestimmt wiederum die jeweilige Ablenkung. Er erhält so Vergleichszahlen, indem er feststellt, daß die Anziehung oder Abstoßung eines magnetischen oder diamagnetischen Körpers durch den Magnet sich beim Einsenken in eine Flüssigkeit um ebensoviel ändert, wie die diamagnetische Abstoßung oder magnetische Anziehung des verdrängten Teiles der Flüssigkeit beträgt.

Sehr häufig wird auch zur quantitativen Untersuchung von Flüssigkeiten die Quinckesche Steighöhenmethode benutzt.[1]) Quincke selbst hat eine große Anzahl von Flüssigkeiten untersucht. Er bringt den einen engeren, vertikalen oder schrägen Schenkel einer U-förmig gebogenen Glasröhre zwischen die Pole eines starken Elektromagneten, während der andere Schenkel merklich außerhalb des magnetischen Feldes liegt, und füllt sie soweit mit einer magnetischen Flüssigkeit, daß die Kuppe derselben im engeren Schenkel in der Mitte des Magnetfeldes liegt. Erregt man den Elektromagnet, so wird die Flüssigkeit stärker in das Magnetfeld gezogen, als die Luft. Sie steigt bis zu einer gewissen Höhe. Der Druck, der bei einer solchen Anordnung senkrecht zu den Kraftlinien auf die Grenzfläche wirkt, kann also durch den manometrischen Höhenunterschied der Flüssigkeitskuppen bestimmt werden. Er ist dem Quadrate der Stärke des Magnetfeldes und der Magnetisierungskonstanten $\varkappa$ der Flüssigkeit proportional. Die Feldstärke muß also bestimmt werden. Diamagnetische Flüssigkeiten verhalten sich entgegengesetzt. Man erhält nach dieser Methode die magnetische Suszeptibilität im absoluten Maße.

Die von Tänzler und Bernstein verwendete Einrichtung, deren auch ich mich bedient habe, ist im Prinzip und in

1) Wied. Ann. Bd. 34. S. 401. 1888.

vielen Einzelheiten dieselbe wie bei dem Wiedemannschen Torsionsapparat.[1]) Von der Faradayschen Einrichtung unterscheidet sie sich dadurch, daß der Stahlmagnet durch einen Elektromagnet ersetzt ist, und daß nicht die Torsion während ihres Bestehens abgelesen wird, sondern daß man den Wagebalken in die ohne Magnetfeld vorhandene Ruhelage zurückführt und dann diejenige Ablenkung bestimmt, die nach Aufheben des Feldes der vorher erzeugten Torsion entsprechend sich einstellen muß.

Die neueren Untersuchungen über magnetische Flüssigkeiten rühren im wesentlichen von folgenden Autoren her: Quincke,[2]) H. du Bois,[3]) Silow,[4]) Henrichson,[5]) P. Curie,[6]) H. Jäger u. St. Meyer,[7]) v. Ettinghausen,[8]) Freitag,[9]) Wills,[10]) J. Königsberger,[11]) St. Meyer,[12]) Heinrich,[13]) Stearns[14]) (und für verflüssigte Gase) Fleming u. Dewar.[15])

In Tabelle 1 sind nur die Resultate derjenigen neueren Untersuchungen angeführt, die sich auf Nickel- und Kobaltsalze beziehen. Die erste Spalte nennt die Flüssigkeit. Die zweite charakterisiert sie entweder durch ihre Dichte (D) oder durch den Gehalt an Gewichsteilen des gelösten Stoffes (%) oder durch die Zahl der Gramm-Molekeln (g —M) im Liter. Die dritte Spalte gibt die Suszeptibilität $\varkappa \cdot 10^6$ an,

1) Pogg. Ann. Bd. 126. 1; auch Wied. „Elektrizität" Bd. III. S. 958.
2) Wied. Ann. 24. 347. 1885.
3) Wied. Ann. 35. 137. 1888; 65. 38. 1898.
4) Wied. Ann. 11. 324. 1880.
5) Wied. Ann. 34. 180. 1888; 45. 38. 1892.
6) Comptes Rend. 115 u. 116. 1892.
7) Wien. Ber. (2a) 106. 104 u. 594. 1897. Wied. Ann. 63. 83. 1897. 83—90.
8) Wien. Ber. (2) 85. 37. 1882.
9) Sitz.-Ber. Münch. Akad. 1900. 36.
10) Phys. Rev. 6. 223. 1898. Phil. Mag. 45. 432. 1898.
11) Wied. Ann. 66. 698; Drude Ann. 1. 175. 1900; Drude Ann. 6. 506. 1901.
12) Ann. d. Phys. 1. 664. 1900.
13) Sitz.-Ber. Münch. Akad. 1900. 35.
14) Phys. Review. 16. I. 1903.
15) Proc. R. Soc. 60. 283. 1896; Proc. R. Soc. 63. 311. 1898.

wobei das Pluszeichen die magnetischen und das Minuszeichen die diamagnetischen Stoffe bezeichnet. Die Zahlen für die Nickelsalze differieren beträchtlich. Bei Nickelsulfat z. B. hat die Konzentration einen großen Einfluß, denn während bei einer 2,35 prozentigen Salzlösung noch kein Magnetismus vorhanden ist, beträgt die Suszeptibilität bei einer 12,3 prozentigen Salzlösung $\varkappa = +3{,}89 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 1.[1])

Lösung von	Chem. Formel			$\varkappa \cdot 10^6$	Autor
Kobaltchlorür	$CoCl_2$	1,129	D	+ 12,4	Quincke
		2,02	g—M	+ 20,8	Jäger u. Meyer
Kobaltnitrat	$Co(NO_3)_2$	2,03	g—M	+ 20,1	„
Kobaltsulfat	$CoSO_4$	1,26	D	+ 18,5	Quincke
		1,75	g—M	+ 15,0	Jäger u. Meyer
Nickelchlorür	$NiCl_2$	1,14	D	+ 4,9	Quincke
		2,0	g—M	+ 9,44	Jäger u. Meyer
Nickelnitrat	$Ni(NO_3)_2$	2,47	g—M	+ 10,6	„
Nickelsulfat	$NiSO_4$	1,292	D	+ 8,8	Quincke
		1,92	g—M	+ 6,9	Jäger u. Meyer
		2,35	%	+ 0	Königsberger
		12,3	%	+ 3,89	„

Es gibt andrerseits wieder eine Gruppe von Stoffen, für die man die absoluten Werte gegenwärtig bis auf 1 % als gesichert ansehen darf, so daß man sich auf sie als Basis beziehen kann. Hierzu gehört neben den Lösungen der normalen Eisen- und Mangansalze auch das Wasser. Bei der Untersuchung von Gasen kann man auf den genau bestimmten absoluten Wert des Sauerstoffs zurückgehen.

In der Tabelle 2 sind die Werte für Wasser auf das Vakuum bezogen.

1) Nach Winkelmann, Handb. d. Phys. 2. A. Bd. 5. S. 272.

Tabelle 2.[1])

Autor	$\varkappa \cdot 10^6$
Quincke	— 0,84
Henrichsen	— 0,75
Townsend	— 0,77
du Bois	— 0,837
Curie	— 0,79
Königsberger	— 0,781
Jäger u. Meyer	— 0,689
Stearns	— 0,732
Piaggesi	— 0,77

Mittelwert: $\varkappa = -0{,}78 \cdot 10^{-6}$

An dieser Stelle mag auch auf die Suszeptibilität $\varkappa$ näher eingegangen werden.

$$\varkappa = \frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{H}}$$

darin bedeutet:

$\mathfrak{H}$ die Feldstärke oder magnetisierende Kraft und

$\mathfrak{J}$ das magnetische Moment der Volumeneinheit.

$\varkappa$ ist also das Verhältnis des in der Volumeneinheit induzierten Momentes, des spezifischen Magnetismus zu der magnetisierenden Kraft.

Methode der Untersuchungen.

Einiges über die hier verwandte Methode ist im vorigen[2]) schon angegeben. Es soll dieselbe jetzt ausführlicher behandelt werden. Bezeichnet man nach Aufhebung des Feldes die Ablenkung der luftleeren Glaskugel in Skalenteilen mit

1) Nach Winkelmann, Handb. d. Phys. 2. A. Bd. 5. S. 271.

2) S. 4.

a_0 und die Ablenkung der mit irgend einer Flüssigkeit gefüllten Glaskugel mit a_1, so würde die Flüssigkeit allein als Kugel vom Vakuum umgeben die Ablenkung $a_1 - a_0$ ergeben, wenn die vorigen äußeren Bedingungen beibehalten werden. Wenn nun für eine andere Flüssigkeit unter genau denselben Bedingungen sich die Differenz $a_2 - a_0$ ergibt, so zeigt uns der Quotient

$$\frac{a_1 - a_0}{a_2 - a_0}$$

das Verhältnis zweier, allein von der Beschaffenheit der beiden Flüssigkeiten abhängigen Konstanten an. Die Differenz für die Flüssigkeiten kann man nun auf einen Normalzustand reduzieren. Durch die Untersuchungen von G. Wiedemann[1]) wurde festgestellt, daß das temporäre magnetische Moment der Salze mit steigender Temperatur abnimmt und zwar bei allen bisher untersuchten Salzen in gleichem Verhältnisse.

$$m_t = m_o (1 - 0{,}00325\ t)$$

hierin bedeutet:

t die Temperatur in Zentesimal-Graden,
m_o das temporäre Moment bei o^0,
m_t das temporäre Moment bei t^0.

Für Wasser ändert sich dagegen der Diamagnetismus bei steigender Temperatur fast gar nicht. Ferner ergab sich aus den Wiedemannschen Versuchen, daß das magnetische Moment des mit einer Salzlösung gefüllten Glasballons der auf denselben wirkenden magnetisierenden Kraft, also auch den jeweiligen Ablenkungen, proportional ist.

Wenn man die auf den Temperaturgrad der Dichtebestimmung reduzierten Differenzen der Flüssigkeiten durch diejenige Differenz dividiert, die sich mit Wasser ergeben hat, so sind die Quotienten miteinander vergleichbar.

Es ist für Wasser die magnetische Suszeptibilität im absoluten Maße bekannt, und es kann für jede der untersuchten Flüssigkeiten diese Konstante in demselben Maß

1) Pogg. Ann. Bd. 126. S. 17.

ausgedrückt werden. Die für Wasser erhaltene Differenz soll als Empfindlichkeit des Apparates bezeichnet werden.

Freilich ist bei der Füllung des Glasballons mit den Salzlösungen verschiedener Dichte der Wassergehalt desselben etwas kleiner, als wenn dasselbe Gefäß ganz mit Wasser allein gefüllt wurde; indeß ist doch der Unterschied so klein und fällt bei dem geringen Diamagnetismus des Wassers im Verhältnis zum Magnetismus des Salzes so wenig ins Gewicht, daß man denselben vernachlässigen kann, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen.

Beschreibung des Torsionsapparates.

Es sei hier die von Herrn Dr. Tänzler zusammengestellte Einrichtung wiedergegeben.[1])

Zwei Holzkonsolen sind etwa 1,20 m übereinander in die Fensterwand eines nach Norden liegenden Zimmers eingegipst. Auf der oberen Konsole liegt der Torsionskopf A, eine flache Trommel aus Messing, die horizontal drehbar auf einer Metallscheibe gelagert ist. An der Peripherie der Trommel sitzt, radial befestigt, der Arm D, der durch die Feder C gegen die Schraube B angedrückt wird. Diese kann in ihrer auf der Konsole befestigten Mutter durch Schnurzüge vom entfernt sitzenden Beobachter aus vor- und rückwärts bewegt werden, wobei die Trommel mitgenommen wird und sehr kleine Winkeldrehungen ausführt. An der Trommel, unter der Mitte, ist der aus Platiniridium hartgezogene 0,81 m lange und 0,25 mm starke Torsionsdraht befestigt, dessen unteres Ende in einem y-Haken das aus Elektrolytkupfer hergestellte Kreuz E trägt. An dem nach vorne gewandten Ende des einen 15 cm langen Armes J

1) s. Bernstein, Diss. Über den Magnet. von Gasen und Dämpfen. S. 16.

(siehe Fig. 2 am Schluß der Arbeit) sitzt der mit Hahn versehene Glasballon K. Er ist kugelförmig mit einem Volumen von etwa 9 cbcm. Auf dem hintern Arm des Kreuzes ist das Gegengewicht L aufgeschoben. Der durch ein Loch im untern Tisch hindurchgehende Schaft trägt unten die Scheibengewichte F und die Dämpferflügel G, die in Paraffinum liquidum eintauchen. Nahe vor dem Ballon, auf dem untern Konsolbrett, liegt der Elektromagnet M mit seinen auf einem Holzklotz befestigten würfelförmigen Polschuhen und den in diesen verschiebbaren Bolzen p, deren Spitzen symmetrisch zur Mitte festgestellt sind. Dem ganzen Magnet ist eine solche Lage gegeben, daß seine Symmetrieaxe, horizontal verlaufend, ungefähr durch den Mittelpunkt der Ballonkugel hindurchgeht und dabei den Kreis, den dieser bei einer Drehung des Kreuzes beschreiben muß, tangiert. Die Größe solcher Drehung kann mit dem am Schaft des Kreuzes befestigten Spiegel H und mit einem in 3 m Entfernung aufgestellten Fernrohr mit Skala abgelesen werden. Es entspricht dabei ein bestimmter Teilstrich der Skala einer und derselben Stellung des Ballons, vorausgesetzt, daß dessen Lage dem Spiegel gegenüber unverändert bleibt.

Es ist besonders darauf zu achten, daß der aus seiner Fassung herausgenommene Ballon beim Wiedereinsetzen genau in die alte Stellung gebracht werden kann. Zu diesem Zwecke war um den Hals des Ballons horizontal ein Siegellackring gelegt. Der Hals wurde dann soweit und in solcher Stellung eingeschoben, daß der Ring an dem untern Rand der Fassung anstieß und zwei Längsstriche auf Ring und Fassung aufeinander trafen.

Um die beweglichen Teile des Apparates gegen Luftströmungen zu schützen, sind dieselben in Pappkästen eingeschlossen, deren Außenseite mit Goldpapier beklebt ist. Das Kreuz mit dem Ballon hängt in einem schmalen, länglichen Kasten, der an den vierkantigen Polschuhen abschneidet. Die gegenüberliegende Wand desselben bildet eine Tür, durch die hindurch das Herausnehmen und Einsetzen des

Ballons leicht und sicher vorgenommen werden kann. Die schmale Vorderwand ist mit einem horizontalen Schlitz zur Beobachtung des Spiegels versehen.

Die mit Goldpapier beklebte Außenseite des Pappkastens, wie auch der Magnetkern und bei offenem Stromkreis die Wicklung sind zur Erde abgeleitet. In dem Stromkreis ist ein Regulierwiderstand und ein Amperemeter eingeschaltet. Um nun beim Einstellen der Feldstärken eine ausreichende Genauigkeit zu erzielen, ist für die folgenden Versuche noch ein besonderes Magnetometer benutzt worden. Es ist dies ein an einem Coconfaden hängender Magnetspiegel mit Fernrohr und Skala am Gestell, wie er zum Vierstab-Variometer von Kohlrausch gebraucht wird. Der horizontal drehbare Rahmen mit den vier gleichen Magneten war entfernt worden. Bei Erregung des magnetischen Feldes wurde der in der Richtung des magnetischen Meridians hängende Magnetspiegel abgelenkt.

Während der Dauer der Untersuchungen stand das Magnetometer an stets der gleichen Stelle, etwa 2,10 m vom Magneten entfernt. Es mußte auch im Laufe der gesamten Untersuchungen die Ablenkung des Magnetspiegels in Skalenteilen stets dieselbe bleiben.

Für die Untersuchungen von Gasen hatte Herr Dr. Bernstein zur Erhöhung der Empfindlichkeit des Apparates noch eine sogen. magnetische Kompensation[1]) angebracht. Der Glasballon von Tänzler und Bernstein, der einen Inhalt von etwa 40 cbcm hatte, bestand aus diamagnetischem Glase. Infolgedessen fand stets eine Abstoßung statt, die um so stärker war, je näher man die Stellung, in der die magnetische Wirkung gemessen wurde, an die Pole heran verlegte. Obgleich diese Annäherung auch die Wirkung auf den Balloninhalt verstärkte, war es doch notwendig, in einem gewissen Abstand zu bleiben, weil die zu beobachtende

1) S. auch R. Bernsteins Diss. „Über den Magnetismus v. Gasen u. Dämpfen 1909. S. 18“.

Torsionsablenkung, die der Abstoßung gleich ist, von jener Stelle aus auf den Magneten zu gerichtet ist und für sie der nötige Spielraum verbleiben mußte.

Die von Geheimrat Dorn vorgeschlagene Einrichtung bestand darin, daß der Diamagnetismus des Glases durch einen besonderen paramagnetischen Kompensationskörper ausgeglichen und so die absolute Größe der Ablenkung reduziert wurde.

Für die Untersuchung magnetischer Flüssigkeiten war der Apparat in vorliegender Form zu empfindlich. Es wurde zunächst ein Kontrollversuch mit Nickelsulfat-Lösung von der Dichte 1,292 und der Susceptibilität $\varkappa = 8{,}8 \cdot 10^{-6}$ gemacht. Für die nach vorheriger Einstellung in die Ruhelage erfolgende Ablenkung reichte, wie vorauszusehen war, die 1 m Skala nicht aus. Es wurde zunächst die Kompensation entfernt und der Glasballon durch einen andern von etwa 9 cbcm Inhalt ersetzt. Er bestand außerdem aus paramagnetischem Glase. Wie die nachfolgenden Versuche zeigen werden, war jetzt noch immer eine genügende Empfindlichkeit vorhanden, um befriedigende Resultate zu erhalten.

Um bei dem häufigen Auswechseln des Ballons das Gehänge möglichst zu schonen, war folgende Arretierung angebracht. Ein wenig seitwärts von dem andern Arm des in der Ruhelage befindlichen Kreuzes war ein parallelepipedischer Holzklotz auf dem unteren Konsolbrett so befestigt, daß seine obere Seitenfläche möglichst genau in der Höhe der unteren Kante des Armes abschnitt. Dieser konnte nun durch Seitwärtsdrehen auf den Klotz aufgeschoben und dort mit Holzknebel und Schraube arretiert werden.

Verlauf der Beobachtungen.

Nachdem das magnetische Feld auf eine bestimmte Stärke einreguliert war, wurde der Ballon auf die Ruhelage, d. h. die Stellung, in welcher die Wirkung des Feldes gemessen werden sollte, eingestellt. Nach Schließung des Stromkreises trat eine Abstoßung bezw. Anziehung ein. Jetzt wurde solange an dem Schnurzuge gezogen, bis der Spiegel im Fernrohr wieder genau die Ruhelage anzeigte. Dann wurde der Stromkreis unterbrochen und nach einiger Zeit an der Skala der Skalenteil abgelesen, der sich nun im Fernrohr eingestellt hatte. Mit demselben Balloninhalt wurden diese Beobachtungen einige Male wiederholt.

Bei den Untersuchungen mit magnetischen Flüssigkeiten mußte nach Einschalten des Stromkreises durch schnelles Ziehen an der Schnur verhindert werden, daß der Glasballon in Berührung mit den Polspitzen kam, da sonst die Torsionskraft des Aufhängedrahtes nicht reichte, den Ballon wieder vom Magneten loszureißen.

Vor und nach der Untersuchung wurde immer wieder zur Bildung der Differenz die Ablenkung des luftleeren Ballons festgestellt. Auch wurde im Laufe der Untersuchungen öfters kontrolliert, ob die Empfindlichkeit des Apparates dieselbe geblieben war.

Gleichzeitig konnte man durch diese Nachprüfungen feststellen, daß die Differenzen die erforderliche Konstanz der äußeren Bedingungen auch für die in der Mitte liegenden Beobachtungen ergaben. Von den äußeren Bedingungen ist vor allem die Temperatur während der Messungen zu nennen, weil, wie schon oben erwähnt, das temporäre magnetische Moment der Salze mit steigender Temperatur abnimmt. Durch Untersuchung ein und derselben Salzlösung bei ganz verschiedenen Temperaturen und Umrechnung der so erhaltenen verschiedenen Ablenkungen konnte festgestellt werden, daß

der von G. Wiedemann bestimmte Temperaturkoeffizient ziemlich genau ist.

Eine Quelle von Ungenauigkeiten bietet die durch das verschiedene Gewicht und damit verbundene Verschiebung des Gegengewichtes verursachte Lagenänderung des Ballons zu den Polspitzen des Magnets. Hier ist folgende Neuerung geschaffen. Etwa 2 cm vor dem Block, an welchem die Arretierung angebracht war, wurde eine aus steifem Pappkarton verfertigte Schablone befestigt, welche dem Glasballon gestattete, diese bei der Drehung mit etwa 1 mm Spielraum zu passieren. Das aus Elektrolytkupfer bestehende und somit auch vor magnetischen Einwirkungen geschützte Gegengewicht mußte bei den spezifisch verschieden schweren Flüssigkeiten um Bruchteile eines Millimeters verschoben werden, damit der Ballon seine richtige Lage beibehielt. Damit war für die gesamte Dauer der Beobachtungen der Ballon in seiner Lage im Magnetfeld fixiert, d. h. die Kurve, welche der Glasballon bei der Drehung des Kreuzes beschrieb, blieb stets im Raum dieselbe. Somit konnten durch das Herausnehmen und Wiedereinsetzen des Ballons in seine Fassung keine Veränderungen entstehen.

Bei schroffen Temperaturschwankungen und Einflüssen ähnlicher Art traten spontane Änderungen der Ablenkung auf. Es blieb dann zwar die Empfindlichkeit des Apparates dieselbe, aber die Regellosigkeit der Abweichungen, welche sich bei den einzelnen Beobachtungen ergaben, machten genaue Messungen unmöglich. Erst nach einiger Zeit war die für die Versuche erforderliche Stabilität wieder vorhanden.

Die Skala stellte sich im Fernrohr immer derart ein, daß man leicht und sicher $\frac{1}{10}$ mm Skalenteile schätzen konnte.

Versuche an Flüssigkeiten.

Die wässerigen Lösungen der untersuchten Salze waren annähernd konzentriert. Völlig konzentrierte Lösungen mußten vermieden werden, weil eine eintretende Temperaturerniedrigung während der zweimaligen Messung ein und derselben Salzlösung ein teilweises Auskrystallisieren zur Folge haben konnte. Bei der Beobachtung kam eine Stromstärke von 2 Ampere zur Anwendung. Mit Hilfe des Magnetometers wurde das magnetische Feld genau einreguliert. Das Vakuum wurde mit der Sprengelpumpe erzeugt und stets bis zum harten Aufschlagen des Quecksilbers getrieben.

Die Empfindlichkeit wurde mit destilliertem Wasser bestimmt.

In den Tabellen sind die unmittelbar beobachteten Ziffern der Skala des Torsionsapparates verzeichnet, und für jede Reihe von Beobachtungen bei dem gleichen Balloninhalt ist der Mittelwert ausgerechnet. Zur Berechnung der Differenzen diente dann der Mittelwert für die betreffende Substanz und in der Regel derjenige der beiden rechts und links davon verzeichneten Mittel für den luftleeren Ballon.

Zur Bestimmung der Dichten der verschiedenen Salzlösungen wurde das Pyknometerverfahren angewandt und die Reduktion auf Wasser von 4^0 vorgenommen nach der Formel:

$$s = \frac{m}{w} Q + \left(1 - \frac{m}{w}\right) \lambda$$

Hierin bedeutet:

Q die Dichtigkeit des Wassers, welches zur Beobachtung gedient hat;

λ die Dichtigkeit der Luft bezogen auf Wasser. (Mittelwert $\lambda = 0{,}00120$.)

m das scheinbare, d. h. von der Wage angegebene Gewicht des in der Luft gewogenen flüssigen Körpers.

w das scheinbare Gewicht des dem Volumen des Körpers gleichen Volumens Wasser von der Dichtigkeit Q.

Bestimmung der Empfindlichkeit.

Tabelle 3. Ruhelage 450,0.

Inhalt des Ballons	Vakuum	Wasser	Vakuum
Temperatur der Flüssigkeit		21,0	
Stromstärke Ampere	2,0	2,0	2,0
Ausschlag am Magnetometer	64,6	64,6	64,6
	464,6	435,5	465,2
	464,9	436,0	465,0
	464,6	435,7	465,2
	464,8	436,0	465,0
Im Mittel	464,7	435,8	465,1

Empfindlichkeit: 464,9 — 435,8 = 29,1.

In den Tabellen ist zwischen den durch einen horizontalen Strich getrennten Zahlen der Glasballon einmal aus der Fassung herausgenommen und wieder eingesetzt.

Die bei beiden Versuchen übereinstimmende Empfindlichkeit wurde im Verlauf der gesamten Beobachtungen bei der Untersuchung der magnetischen Salze noch verschiedene Male nachgeprüft und keine Veränderung derselben wahrgenommen.

Tabelle 4. Ruhelage 450,0.

Inhalt des Ballons,	Vakuum	Wasser	Vakuum
Temperatur der Flüssigkeit		17,1	
Stromstärke Ampere	2,0	2,0	2,0
Ausschlag am Magnetometer	64,6	64,6	64,6
	465,4	436,0	465,1
	465,0	436,3	464,9
	465,1	436,0	465,4
	465,0	435,7	465,1
Im Mittel	465,1	436,0	465,1

Empfindlichkeit: 465,1 — 436,0 = 29,1.

Kobaltkaliumsulfat.

$K_2SO_4 \cdot CoSO_4 + 6\,H_2O$.

Dichte: 1,0897.

Tabelle 5. Ruhelage 450,0.

Versuch 1.

Inhalt des Ballons	Vakuum	$K_2SO_4 \cdot CoSO_4$	Vakuum
Stromstärke Ampere	2,0	2,0	2,0
Ausschlag am Magnetometer	64,6	64,6	64,6
Temperatur der Flüssigkeit		16,8°	
	465,0	565,5	464,9
	464,7	564,6	465,1
	464,8	565,2	
		564,7	
Im Mittel	464,8	565,0	465,0

Versuch 2.

Temperatur der Flüssigkeit		17,5°	
	465,3	563,6	465,1
	465,0	562,2	
	464,9	563,0	
		563,1	
Im Mittel	465,1	563,0	465,1

In Versuch 1 ist der mittlere Ausschlag des Vakuums 464,9, für Versuch 2 beträgt er 465,1. Die Ablenkungen der Flüssigkeiten sind also $565{,}0 - 464{,}9 = 100{,}1$ und $563{,}0 - 465{,}1 = 97{,}9$ Skalenteile. Die Ablenkung ein und derselben Flüssigkeit von verschiedener Temperatur differiert also um 2,2 Skalenteile für einen Temperaturunterschied von 0,7° C. Es muß also für jeden Versuch der Ausschlag in Skalenteilen berechnet werden, den die Flüssigkeit bei der Temperatur ihrer Dichtigkeitsbestimmung, in diesem Falle also bei 17,3° C, haben würde.

Vorliegende geringe Temperaturunterschiede würden den Wert für die Susceptibilität der betreffenden Flüssigkeit erst in der dritten Decimale ändern und brauchen eigentlich kaum berücksichtigt zu werden. Weicht aber die Temperatur der Flüssigkeit bei dem Versuche von derjenigen bei der Dichtigkeitsbestimmung um mehr als 1° C ab, so würde für die Susceptibilität schon eine wesentliche Abweichung vom wirklichen Wert sich ergeben.

Die Korrektion auf den Temperaturgrad der Dichtigkeitsbestimmung ist in vorliegender Arbeit der Genauigkeit halber überall durchgeführt. Für Kobaltkaliumsulfat soll jetzt eingehend darauf eingegangen werden.

Es ist:

$$m_t = m_o\,(1 - 0{,}00325\,t) \text{ und}$$

$$m_o = \frac{m_t}{1 - 0{,}00325 \cdot t} \text{ oder}$$

im vorliegenden Falle:

$$m_o = \frac{100{,}1}{1 - 0{,}00325 \cdot 16{,}8} = 105{,}88.$$

$105{,}88 - 100{,}1 = 5{,}78$ Skalenteile ist also der Unterschied bei 16,8 Grad. Für 17,3 Grad beträgt er mithin

$$\frac{5{,}78 \cdot 17{,}3}{16{,}8} = 5{,}95 \text{ Skalenteile.}$$

Die Ablenkung der Flüssigkeit bei 17,3° C würde also betragen

$$105{,}88 - 5{,}95 = 99{,}93 \text{ Skalenteile.}$$

Vergegenwärtigen wir uns noch, daß die Empfindlichkeit 29,1 Skalenteile beträgt, so ist

$$\varkappa = + 0{,}78 \cdot 10^{-6} + \frac{0{,}78 \cdot 10^{-6} \cdot 99{,}93}{29{,}1}$$

$$\varkappa = + 0{,}78 \cdot 10^{-6} + 2{,}684 \cdot 10^{-6} = + 3{,}464 \cdot 10^{-6}.$$

Da Wasser diamagnetisch ist, so mußte sein Absolutwert also noch zu dem aus der Ablenkung berechneten Wert addiert werden.

Aus Versuch 2 ergibt sich in derselben Weise

$$\varkappa = + 0{,}78 \cdot 10^{-6} + 2{,}653 \cdot 10^{-6} = + 3{,}433 \cdot 10^{-6}.$$

Kobaltkaliumsulfat ist also paramagnetisch und hat bei vorliegender Dichte die Susceptibilität

$$\varkappa = + 3{,}448 \cdot 10^{-6}.$$

Isomorph mit dem Kobaltkaliumsulfat, das aus monoklinen, tafelförmigen Krystallen besteht, ist das

Kobaltammoniumsulfat.

$(NH_4)_2SO_4 \cdot CoSO_4 + 6\,H_2O$.

Dichte 1,0790.

Tabelle 6. Ruhelage 450,0.

Versuch 1.

Inhalt des Ballons	Vakuum	$(NH_4)_2\,SO_4 \cdot Co\,SO_4$	Vakuum
Stromstärke Ampere	2,0	2,0	2,0
Ausschlag am Magnetometer	64,6	64,6	64,6
Temperatur der Flüssigkeit		16,8°	
	464,8	582,7	464,9
	465,0	583,6	
	464,9	581,2	
		581,3	
Im Mittel	464,9	582,2	464,9

Versuch 2.

Temperatur der Flüssigkeit		17,8°	
	465,0	578,6	465,0
	464,9	580,0	465,0
		580,2	
		578,8	
Im Mittel	465,0	579,4	465,0

Aus Versuch 1 und 2 ergibt sich:

$$\varkappa = +\,0{,}78 \cdot 10^{-6} + 3{,}144 \cdot 10^{-6} = +\,3{,}924 \cdot 10^{-6}$$

$$\varkappa = +\,0{,}78 \cdot 10^{-6} + 3{,}069 \cdot 10^{-6} = +\,3{,}848 \cdot 10^{-6}.$$

Kobaltammoniumsulfat ist also paramagnetisch und hat die Susceptibilität

$$\varkappa = +\,3{,}886 \cdot 10^{-6}.$$

Nickelkaliumsulfat.

$K_2SO_4 \cdot NiSO_4 + 6\,H_2O$.

Dichte: 1,0427.

Tabelle 7. Ruhelage 450,0.

Versuch 1.

Inhalt des Ballons	Vakuum	$K_2SO_4 \cdot NiSO_4$	Vakuum
Stromstärke Ampere	2,0	2,0	2,0
Ausschlag am Magnetometer	64,6	64,6	64,6
Temperatur der Flüssigkeit		16,0°	
	465,8	462,6	465,9
	465,8	462,2	465,8
		461,8	
		462,2	
Im Mittel	465,8	462,2	465,8

Versuch 2.

Temperatur der Flüssigkeit		15,9°	
	465,8	462,4	465,8
	465,8	462,3	465,7
		462,0	
Im Mittel	465,8	462,2	465,7

Aus Versuch 1 ergibt sich:

$$\varkappa = +0{,}78 \cdot 10^{-6} - 0{,}0965 \cdot 10^{-6} = +0{,}685 \cdot 10^{-6}.$$

Aus Versuch 2 erhält man:

$$\varkappa = +0{,}78 \cdot 10^{-6} - 0{,}0965 \cdot 10^{-6} = +0{,}685 \cdot 10^{-6}.$$

Nickelkaliumsulfat ist also paramagnetisch und hat die Susceptibilität:

$$\varkappa = +0{,}685 \cdot 10^{-6}.$$

Nickelammoniumsulfat.

$(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4 + 6\,H_2O$.

Dichte: 1,0446.

Tabelle 8. Ruhelage 450,0.

Versuch 1.

Inhalt des Ballons	Vakuum	$(NH_4)_2SO_4 \cdot Co\,SO_4$	Vakuum
Stromstärke Ampere	2,0	2,0	2,0
Ausschlag am Magnetometer	64,6	64,6	64,6
Temperatur der Flüssigkeit		17,9°	
	465,0	472,3	464,8
	464,8	472,3	464,8
		472,1	
		472,4	
Im Mittel	464,9	472,3	464,8

Versuch 2.

Temperatur der Flüssigkeit		18,1°	
	464,9	473,0	465,0
	465,0	472,6	
		472,1	
		472,6	
Im Mittel	464,9	472,6	465,0

Versuch 1 und 2 ergeben:

$$\varkappa = +\,0{,}78 \cdot 10^{-6} + 0{,}204 \cdot 10^{-6} = +\,0{,}984 \cdot 10^{-6}$$

$$\varkappa = +\,0{,}78 \cdot 10^{-6} + 0{,}202 \cdot 10^{-6} = +\,0{,}982 \cdot 10^{-6}.$$

Nickelammoniumsulfat, das aus blaugrünen, schwach dichroitischen monoklinen Säulen besteht, ist paramagnetisch von der Susceptibilität

$$\varkappa = +\,0{,}983 \cdot 10^{-6}.$$

Nickelammoniumchlorid.

$NH_4Cl \cdot NiCl_2$

Dichte: 1,0561

Tabelle 9. Ruhelage 450,0.

Versuch 1.

Inhalt des Ballons	Vakuum	$NH_4Cl \cdot NiCl_2$	Vakuum
Stromstärke Ampere	2,0	2,0	2,0
Ausschlag am Magnetometer	64,6	64,6	64,6
Temperatur der Flüssigkeit		19,6°	
	465,4	507,0	465,5
	465,4	506,7	465,5
	465,3	506,6	
		506,9	
Im Mittel	465,4	506,8	465,5

Versuch 2.

Temperatur der Flüssigkeit		20,0°	
	465,4	510,6	465,5
	465,4	510,4	465,5
		511,2	465,5
		511,4	
Im Mittel	465,4	510,9	465,5

Versuch 1 ergibt:

$$\varkappa = +0{,}78 \cdot 10^{-6} + 1{,}214 \cdot 10^{-6} = +1{,}994 \cdot 10^{-6}.$$

Aus Versuch 2 erhält man:

$$\varkappa = +0{,}78 \cdot 10^{-6} + 1{,}228 \cdot 10^{-6} = +2{,}008 \cdot 10^{-6}.$$

Nickelammoniumchlorid, das aus grünen Krystallen besteht, ist paramagnetisch von der Susceptibilität

$$\varkappa = +2{,}001 \cdot 10^{-6}.$$

Nickelchlorat.

$Ni(ClO_3)_2 + 6\,H_2O$.

Dichte: 1,1984

Tabelle 10. Ruhelage 450,0.

Versuch 1.

Inhalt des Ballons	Vakuum	$Ni(ClO_3)_2$	Vakuum
Stromstärke Ampere	2,0	2,0	2,0
Ausschlag am Magnetometer	64,6	64,6	64,6
Temperatur der Flüssigkeit		19,6°	
	465,3	645,0	465,5
	465,4	645,2	465,5
	465,3	645,2	
		649,9	
Im Mittel	465,3	645,1	465,5

Versuch 2.

Temperatur der Flüssigkeit		20,0°	
	465,4	645,6	465,5
	465,4	645,0	465,5
		644,8	465,4
		645,0	
Im Mittel	465,4	645,1	465,5

Versuch 1 ergibt den Wert:

$$\varkappa = +\,0{,}78 \cdot 10^{-6} + 4{,}845 \cdot 10^{-6} = +\,5{,}625 \cdot 10^{-6}.$$

Versuch 2:

$$\varkappa = +\,0{,}78 \cdot 10^{-6} + 4{,}820 \cdot 10^{-6} = +\,5{,}600 \cdot 10^{-6}.$$

Nickelchlorat ist also stark paramagnetisch und hat die Susceptibilität

$$\varkappa = +\,5{,}612 \cdot 10^{-6}.$$

Das Salz besteht aus dunkelgrünen, regulären Oktaëdern, die sehr zerfließlich sind. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt bei 80° im Krystallwasser und beginnt bei 140° sich unter Verlust von Wasser, Sauerstoff und Chlor zu zersetzen.

Kobaltchlorat.

$Co(ClO_3)_2 + 6\,H_2O$.

Dichte: 1,1275.

Tabelle 11. Ruhelage 450,0.

Versuch 1.

Inhalt des Ballons	Vakuum	$Co(ClO_3)_2$	Vakuum
Stromstärke Ampere	2,0	2,0	2,0
Ausschlag am Magnetometer	64,6	64,6	64,6
Temperatur der Flüssigkeit		19,3°	
	465,5	750,4	465,4
	465,5	751,0	465,5
		749,6	
		751,0	
Im Mittel	465,5	751,0	465,5

Versuch 2.

Temperatur der Flüssigkeit		20,0°	
	465,7	751,2	465,5
	465,5	750,6	465,5
		750,4	
		751,4	
Im Mittel	465,6	750,9	465,5

Aus Versuch 1 erhält man den Wert:

$$\varkappa = +0{,}78 \cdot 10^{-6} + 7{,}653 \cdot 10^{-6} = +8{,}433 \cdot 10^{-6}.$$

Aus Versuch 2 erhält man

$$\varkappa = +0{,}78 \cdot 10^{-6} + 7{,}661 \cdot 10^{-6} = +8{,}441 \cdot 10^{-6}.$$

Kobaltchlorat ist also stark paramagnetisch und hat die Susceptibilität

$$\varkappa = +8{,}437 \cdot 10^{-6}.$$

Das Salz besteht aus regulären, zerfließlichen Oktaëdern vom Schmelzpunkt 50°. Es ist in Wasser und Alkohol löslich und zersetzt sich bei 100° in Chlor, Sauerstoff, Wasser und Kobaltoxyd.

Komplexsalze.

Im folgenden sollen einige Komplexsalze auf Magnetismus untersucht werden. Hierzu wurden die zur Gruppe der komplexen Kobaltammonium- oder Kobaltiaksalze gehörigen Acidopentammin-Salze[1]) benutzt. Es sind dies die beständigen Komplexsalze Purpureokobaltchlorid und Roseokobaltchlorid von der Formel $[Co(NH_3)_5R]R_2$. Die allgemeine Formel der Kobaltiaksalze lautet:

$$[CoR_x\,(NH_3)_{6-x}]R_{3-x}$$

in denen das in eckiger Klammer Befindliche mit dem Kobalt den beständigen Komplex ausmacht.

R bedeutet einwertige Säureradikale, z. B. Cl—, Br—, $NO_2 \cdot O$—, NO·O—, $HO \cdot SO_2 \cdot O$—, usw.

Von den Metallammoniakverbindungen der dreiwertigen Metalle Cobalt, Chrom, Rhodium kennen wir vier Reihen mit je 3, 4, 5, und 6 Molekülen Ammoniak. Betrachten wir z. B. die Chloride des Metalles Kobalt, so ist das Luteosalz $Co(NH_3)_6Cl_3$[2]) das ammoniakreichste Glied. Wie bei andern

1) A. Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905 (Vgl. „Wissenschaft", Heft 8) s. a. Knoevenagel „Prakt. d. anorg. Chem.", S. 201.

2) Walter Nernst. Theoretische Chemie, 6. Aufl. 1909. S. 380.

Metallchloriden, so sind auch in der Lösung dieses Salzes die Chloratome als Ionen abdissoziiert. Dieses ersieht man aus der Leitfähigkeit und auch aus dem chemischen Verhalten, z. B. der sofortigen Reaktion mit Silbernitrat, der Zersetzbarkeit mit Schwefelsäure unter Abspaltung von Salzsäure usw.

Verliert die Verbindung $Co(NH_3)_6Cl_3$ ein Molekül Ammoniak, so tritt die merkwürdige Erscheinung auf, daß eines von den Chloratomen nicht mehr als Ion abspaltbar ist. Dieses kann man symbolisch darstellen durch die Formel:

$$\begin{pmatrix} Co(NH_3)_5 \\ Cl \end{pmatrix} Cl_2$$

Damit soll ausgedrückt werden, daß der innerhalb der Klammern stehende Komplex bei der Auflösung nicht dissoziiert. Geht man zu den nächsten Gliedern über, so findet man, daß immer, wenn die Verbindung um ein Ammoniakmolekül ärmer geworden ist, ein Chloratom aufhört, als Ion zu fungieren. Man erhält so folgende Reihe:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3, \quad \left[\begin{matrix} Co(NH_3)_5 \\ Cl \end{matrix}\right] Cl_2,$$

$$\left[\begin{matrix} Co(NH_3)_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right] Cl, \quad \left[\begin{matrix} Co(NH_3)_3 \\ Cl_3 \end{matrix}\right]$$

Das letzte Glied der Reihe ist nicht dissoziiert.

Das Kobalt ist in diesen Verbindungen also stets mit 6 Radikalen — nämlich mit sämtlichen Ammoniakmolekülen, und wo die Zahl der Ammoniakmoleküle weniger als 6 beträgt, zum Teil auch in Ergänzung der Sechszahl mit den Säureradikalen — zu einem sehr beständigen, salzbildenden Komplex vereinigt.

Die hier untersuchten Salze Purpureocobaltchlorid und Roseocobaltchlorid sind in Wasser etwas löslich.

Purpureokobaltchlorid.

$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6$.

Dichte: 1,0009.

Tabelle 12. Ruhelage 450,0.

Inhalt des Ballons	Vakuum	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6$	Wasser
Stromstärke Ampere	2,0	2,0	2,0
Ausschlag am Magnetometer	64,6	64,6	64,6
Temperatur der Flüssigkeit		18,4°	
	465,6	436,9	436,8
	465,6	436,5	436,2
		436,3	436,8
		436,7	436,5
Im Mittel	465,6	436,6	436,6

Roseokobaltchlorid.

$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6(OH_2)_2$.

Dichte: 1,00559.

Tabelle 13. Ruhelage 450,0.

Inhalt des Ballons	Vakuum	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6(OH_2)_2$	Wasser
Stromstärke Ampere	2,0	2,0	2,0
Ausschlag am Magnetometer	64,6	64,6	64,6
Temperatur der Flüssigkeit		18,6°	
	465,6	436,7	436,5
		436,4	436,7
		436,6	436,4
		436,6	
Im Mittel	465,6	436,6	436,5

Die beiden Salze zeigen sich völlig unmagnetisch.

Kobaltnatriumnitrit.

Im folgenden ist das Kobaltnatriumnitrit auf seine magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Früher betrachtete man es als Natriumkobalt-Doppelsalz der salpetrigen Säure von der Formel:

$$Co(NO_2)_3 + 3\,NaNO_2.$$

Heute faßt man es als Natriumsalz einer Kobaltihexanitrowasserstoffsäure von der Formel $(Co^{III}(NO_2)_6H_3$ auf, die das komplexe nicht sehr beständige dreiwertige Anion $[Co^{III}(NO_2)_6]'''$ enthält und deren Natriumsalz in Wasser leicht löslich ist. Je nach dem Temperaturgrad und der Konzentration zerfällt seine wässerige Lösung bei Zutritt von Luft mehr oder weniger schnell. Anfangs von braungelber Farbe, wird die Flüssigkeit allmählich beim Zerfall hellrotgelb. Es bilden sich die einfachen Salze Kobaltnitrat und nebenbei Natriumnitrat, außerdem enthält die Flüssigkeit noch Salpetersäure und etwas salpetrige Säure.

Es wurden 15 g Kobaltnatriumnitrit in 130 cbcm Wasser gelöst und die Lösung unmittelbar darauf untersucht. Zwischen der Bereitung der Lösung und der ersten Untersuchung lag etwa ein Zeitraum von 4 Minuten. Während der zweitägigen Dauer der Beobachtung des Zerfalls des komplexen Salzes schwankte die Temperatur zwischen 19 und 20 Grad.

Aus der folgenden Tabelle ist der Verlauf des Zerfalls ersichtlich.

Die völlige Zersetzung war erst nach etwa 20 Tagen eingetreten, und der Spiegel stellte sich auf den Skalenteil 491,1 ein. Eine Messung vor und nach der Untersuchung des Kobaltnatriumnitrit ergab für Wasser den Skalenteil 436,2. Diese Einstellung stimmt also fast genau mit derjenigen der ersten Beobachtung aus Tabelle 14 überein.

Figur 3 zeigt die graphische Darstellung des bei der Zersetzung eingetretenen magnetischen Prozesses. Als Abscissen wurde die Zeit der Beobachtung und als Ordinaten die jeweilige Einstellung des Fernrohrs auf der Skala ge-

Tabelle 14. Ruhelage 450,0.
Stromstärke: 2,0 Ampere.
Ausschlag am Magnetometer: 64,6.

Zeit gerechnet in Stunden von der Bereitung der Lösung ab.	Einstellung des Fernrohrs auf der Skala.
4 Minuten	436,3
$^1/_2$ Stunde	439,0
$1^1/_2$ „	441,2
$2^1/_2$ „	444,0
$3^1/_2$ „	447,4
$4^1/_2$ „	452,5
$5^1/_2$ „	457,7
$6^1/_2$ „	464,0
$7^1/_2$ „	469,7
$8^1/_2$ „	473,3
$9^1/_2$ „	476,0
11 „	478,0
$12^1/_2$ „	480,1
14 „	481,5
$15^1/_2$ „	483,0
$18^1/_2$ „	484,7
$21^1/_2$ „	485,8
25 „	487,1
32 „	488,5
41 „	489,5
48 „	490,0

wählt. Bei der so erhaltenen Kurve ist die Geschwindigkeit ersichtlich, mit der der Magnetismus einer wässerigen Lösung von Kobaltnatriumnitrit bei einer Temperatur von 19 bis 20° zunimmt. Die Lösung war zunächst völlig unmagnetisch, wurde aber bei eintretender Zersetzung magnetisch. Diese Zunahme des Magnetismus war anfangs außerordentlich stark. Nach etwa 9 Stunden verminderte sich diese Zunahme und nach etwa 20 Tagen, nach denen die Zersetzung der Lösung beendet war, betrug die Susceptibilität

$$\varkappa = +\,1{,}520 \cdot 10^{-6}.$$

Zusammenfassung und Diskussion der Resultate.

Die Susceptibilitäten der untersuchten Salze sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15.

Lösung von	Chem. Formel	Dichte	Susceptibilität $\varkappa \cdot 10^6$
a) Normalsalze			
Kobaltchlorat	$Co(ClO_3)_2 + 6H_2O$	1,1275	+ 8,437
Nickelchlorat	$Ni(ClO_3)_2 + 6H_2O$	1,1984	+ 5,612
b) Doppelsalze			
Kobaltkaliumsulfat	$K_2SO_4 \cdot CoSo_4 + 6H_2O$	1,0897	+ 3,448
Kobaltammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4 \cdot CoSo_4 + 6H_2O$	1,0790	+ 3,848
Nickelkaliumsulfat	$K_2SO_4 \cdot NiSo_4 + 6H_2O$	1,0427	+ 0,685
Nickelammoniumsulfat	$(NH_4)_2So_4 \cdot NiSo_4 + 6H_2O$	1,0446	+ 0,983
Nickelammoniumchlorid	$NH_4Cl \cdot NiCl_2$	1,0561	+ 2,001
c) Beständige Komplexsalze			
Purpureokobaltchlorid	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6$	1,0009	kein Magnetism.
Roseokobaltchlorid	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6(OH_2)_2$	1,0056	kein Magnetism.
d) Unbeständ. Komplexsalze			
Kobaltnatriumnitrit	$Co(NO_2)_6H_3$	15 gr in 130 cbcm Wasser	0 bis + 1,520

Aus den Tabellen 1 und 15 ist zu ersehen, daß die Lösungen der einfachen Salze stark paramagnetisch sind. Bei den Doppelsalzen ist der Magnetismus zum Teil verhältnismäßig geringer, während er bei den Komplexsalzen völlig verschwunden ist. Dieses merkwürdige Verhalten zeigen nicht nur die Kobalt- und Nickelsalze; es ist auch schon bei einigen einfachen, Doppel- und Komplexsalzen anderer Metalle wie Mangan, Eisen usw. beobachtet worden.

Es gibt bekanntlich Doppelsalze, die in wässeriger Lösung außer der Reaktion des Anions auch noch die Reaktionen der verschiedenen Metallkationen nebeneinander zeigen.

So geben die Doppelsalze Kaliummagnesiumsulfat (Schönit) von der Formel $K_2Mg(SO_4)_2, 6\,H_2O$ und Kaliumaluminiumsulfat von der Formel $KAl(SO_4)_2, 12\,H_2O$ (Alaun) in wässeriger Lösung die Reaktionen der SO_4''-Anionen und daneben die Reaktionen der $Mg^{\cdot\cdot}$-bezw. $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Kationen neben denen der $K^{\cdot}$-Kationen.

Dagegen kennt man wieder andere Doppelsalze, in denen die Reaktionen des einen Metallkations auftreten, das andere Metall aber mit Chlor, Cyan usw. einen festen Komplex bildet, der in wässeriger Lösung ein komplexes, metallhaltiges Anion erzeugt, das besonders von dem im Komplex enthaltenen Metall als solchem abweichende Reaktionen zeigt.

In den beiden Doppelsalzen

Na_2PtCl_6 Natriumplatinchlorid und
$K_2Cu_2CN_4$ Kaliumkupfercyanür

treten nur die Reaktionen der Natrium- bezw. Kaliumkationen auf. Die Metalle Platin und Kupfer bilden dagegen mit Chlor bezw. Cyan einen festen Komplex. In wässeriger Lösung geben sie die komplexen metallhaltigen Anionen $PtCl_6''$ und Cu_2CN_4''. Ihre Reaktionen weichen völlig von denen der Platin- und Kupfer-Jonen ab. Platin- oder Kupferreaktionen geben die beiden Salze nicht, solange das komplexe Anion unzerstört bleibt.

Eine scharfe Grenze zwischen Doppelsalzen und komplexen Salzen gibt es aber nicht. Die in den Komplexsalzen enthaltenen Komplex-Jonen erleiden selbst wieder eine mehr oder weniger geringe Dissoziation und geben daher, entsprechend dem Grade ihrer Spaltung in die Einzel-Jonen, unter gewissen Bedingungen und bestimmten Reagentien gegenüber wieder die Reaktionen der Einzel-Jonen.

Die verschiedenen Komplexanionen und Komplexkationen besitzen eine verschiedene Beständigkeit, d. h. sie haben ein sehr verschiedenes eigenes Dissoziationsvermögen in Einzel-Jonen.

Dieses mehr oder weniger starke Verschwinden der charakteristischen Reaktionen eines Metalls beim Eintritt in

ein komplexes Gefüge scheint doch wohl auf den Magnetismus des betreffenden Salzes von Einfluß zu sein. Pascal[1]) hat darüber mehrere Versuche angestellt. Nach der wohlbekannten Methode der Denivellation in einer U-förmig gebogenen Röhre, deren einer Zweig zwischen den Polen eines Elektromagneten ist, während der andere sich am Rande des magnetischen Feldes befindet, untersuchte er zunächst verschiedene Eisensalzlösungen, die alle eine bestimmte Gewichtsmenge Eisen pro 1000 cbcm enthielten und konstatierte dabei eine parallele Veränderung der magnetischen und analytischen Eigenschaften des Eisens in den verschiedenen Zusammensetzungen.

Das Ferricyanür, ein Komplexsalz, zeigte bei diesen Versuchen nur noch ganz schwachen Magnetismus, der aber bei der Zersetzung des eisenhaltigen Komplexes durch eine Säure wieder zunahm. Bei den Luteosalzen des Kobalts, die beständige Komplexe in wässeriger Lösung bilden, fand Pascal überhaupt keinen Magnetismus mehr. Indem er nun diese Versuche auf weitere Salze ausdehnte, glaubte er folgende Regel aufstellen zu können:

Die chemischen und magnetischen Eigenschaften eines Metalls stimmen in ihren Derivaten überein. Wenn bei seinem Eintritt in ein komplexes Jon oder in ein Kolloïd die chemischen Eigenschaften eines Metalls verschleiert werden, so gilt das ebenfalls bis zu demselben Grade für die magnetischen Eigenschaften, die es in seinen Normalsalzen hat.

Für die in vorliegender Arbeit erhaltenen Resultate der beständigen Komplexsalze Purpureokobaltchlorid und Roseokobaltchlorid ist die Übereinstimmung mit der Pascalschen Regel klar ersichtlich. Das Komplexkation der beiden Salze ist sehr beständig. Hier sind die metallischen und chemischen Eigenschaften des Kobalts verschleiert, d. h. seine charakteristische chemische Reaktionsfähigkeit und sein magnetischer Einfluß sind verschwunden.

---

1) Comptes Rendus 1. 4. 16. 1908.

Bei dem Komplexsalz Kobaltnatriumnitrit ist der Komplex $Co(NO_2)_6$ unbeständig. Er zerfällt allmählich in wässeriger Lösung. In den ersten Sekunden seines Eintritts in Lösung sind die magnetischen und nach obiger Regel höchst wahrscheinlich auch die chemischen Eigenschaften des Kobalts im kobalthaltigen Komplex noch maskiert. Sobald aber der Zerfall des Komplexes eintritt, bei dem sich freie Kobaltkationen bilden, die ihrerseits wieder reaktionsfähig sind, zeigt die Lösung auch schon Magnetismus, der sich mit immer weiter fortschreitendem Zerfall noch verstärkt. Da sich nun hierbei freie Salpetersäure und salpetrige Säure bildet, die ihrerseits wieder hemmend auf den Zerfall der übrigen in Zersetzung begriffenen Kobaltkomplexe einwirkt, so ist hiermit auch die nach einigen Stunden immer langsamer eintretende Zunahme des Magnetismus erklärt. Da die freie salpetrige Säure eine titrimetrische Beobachtung des Zerfalls des Salzes unmöglich macht, so könnte man, wenn obige Regel allgemeingültig wäre, von der Zunahme des Magnetismus der Lösung auf den chemischen Verlauf ihres Zerfalls schließen.

Um eine vergleichende Übersicht über die magnetischen Verhältnisse der hier untersuchten Doppel- und Normalsalze zu erhalten, gibt uns Tabelle 16 den Molekularmagnetismus dieser Salze in absoluten Maßen sowohl als auch in Verhältniszahlen.

Tabelle 16.

Salzlösung	Gewicht des Salzes in der Volumeinheit	Molekulargewicht M	Molekularmagnetismus μ (Verhältnis)	Molekularmagnetismus $\mu \cdot 10^2$ (absolut. Maß)
Kobaltchlorat	0,2299	331,48	4537	+ 1,2167
Kobaltkaliumsulfat	0,1620	434,26	3459	+ 0,9243
Kobaltammoniumsulfat	0,1700	382,40	3293	+ 0,8741
Nickelchlorat	0,3435	331,22	2014	+ 0,5411
Nickelkaliumsulfat	0,0718	434,00	1541	+ 0,4141
Nickelammoniumsulfat	0,0746	382,14	1870	+ 0,5035
Nickelammoniumchlorid	0,0862	181,77	1584	+ 0,4220

Das Gewicht des Salzes in der Volumeinheit der verschiedenen Lösungen wurde in folgender Weise bestimmt: In einem zum Teil mit Wasser gefüllten kalibrierten Maßzylinder, der noch die Ablesung von $^1/_{10}$ cbcm gestattete, wurde eine abgewogene Menge des Salzes in einem siebartig durchlöcherten Platinkörbchen bis zur Oberfläche des Wassers hinabgesenkt. Nachdem die Lösung annähernd gesättigt war, wurde das Platinkörbchen hochgezogen, d. h. das Salz war jetzt nicht mehr in Berührung mit der Flüssigkeit. Das Platinkörbchen mit dem nach etwa einem Tage trocken gewordenen Salzrest wurde gewogen und es konnte so nach Abzug des Gewichts des Platinkörbchens das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Salzes bestimmt werden. Aus der Formel $q = \frac{K}{V}$, worin K das Gewicht des gelösten Salzes und V das Volumen der Lösung bedeutet, ergibt sich dann q als das Gewicht des in der Volumeinheit gelösten Salzes bei einer Dichte, die alsdann mit einer genauen Mohrschen Wage und nach dem Pyknometerverfahren bestimmt wurde.[1])

Die bei den verschiedenen Salzlösungen erhaltenen ungleichen Ablenkungen wurden durch das Gewicht des in der Volumeinheit der Lösung enthaltenen Salzes dividiert. Man erhält so die Magnetismen gleicher Gewichtsmengen, d. h. die spezifischen Magnetismen m des Salzes. Alsdann wurde dieser Magnetismus der Masseneinheit des Salzes mit dem Molekulargewicht M derselben multipliziert und man erhält das Produkt:

$$\mu = M \cdot m.$$

Dieses ist der Magnetismus eines Moleküls des betreffenden Salzes in der Lösung oder der Molekularmagnetismus. Um die Molekularsusceptibilität im absoluten Maße zu bestimmen, ersetzt man die verschiedenen Ablenkungen, die man bei den einzelnen Salzlösungen erhält, durch die aus diesen mit Hilfe des als bekannt angenommenen Diamagnetis-

1) S. S. 20.

mus des Wassers[1]) berechneten Susceptibilitäten. Für Kobaltkaliumsulfat sei dieses näher ausgeführt:

$\mu = \frac{M}{q} \times$ Susceptibilität der Salzlösung bei einer Dichte von 1,0897

$$\mu = \frac{434{,}26}{0{,}1620} \cdot 3{,}448 \cdot 10^{-6}$$

$$\mu = 0{,}9243 \cdot 10^{-2}.$$

Bei den Kobalt- sowohl als auch bei den Nickelsalzen weisen die Normalsalze Kobaltchlorat und Nickelchlorat einen stärkeren Molekularmagnetismus auf wie ihre Doppelsalze. Es zeigt sich also, daß die in den Doppelsalzen neben den Kobalt- bezw. Nickelkationen enthaltenen Kationen der andern Metalle mehr oder weniger stark hemmend auf den Magnetismus der Kobalt- resp. Nickelkationen einwirken.

Sicherlich wird uns das magnetische Feld über das Wesen der Doppel- und Komplexsalze, die bisher noch weniger untersucht sind, Aufklärung verschaffen können.

1) S. 12.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vom Februar 1909 bis Januar 1910 im Physikalischen Institut der Universität Halle a. S. ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde, liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Moehle, aus Steele, Kreis Essen, evangelischer Konfession, wurde geboren am 20. Januar 1883 zu Steele als Sohn des Steuerbeamten Heinrich Moehle. Ich besuchte die Volksschule zu Steele und dann von Quinta bis Obersekunda die Oberrealschule zu Essen. Nach einer $3^1/_2$ jährigen praktischen Tätigkeit bei einem Geometer und auf verschiedenen Steinkohlenbergwerken genügte ich vom 1. Oktober 1903 bis zum 1. Oktober 1904 meiner Militärpflicht, besuchte dann 1 Jahr Dr. Harangs Höhere Lehranstalt zu Halle a. S. und bestand Michaelis 1905 das Abiturientenexamen in Elberfeld. Darauf widmete ich mich dem Studium der Physik, Chemie und Mathematik an den Universitäten Halle und Berlin. Am 18. Februar 1910 bestand ich die mündliche Doktorprüfung.

Während meines Studiums hörte ich die Herren:

in Berlin:

Rubens, Fischer, Wehnelt, Foerster;

in Halle:

Dorn, Volhard †, Fries, Uphues, Vorländer, Goldschmidt, Eberhard, Tubandt, Bernstein, Gutzmer, Ebbinghaus †.

Alle diese meine verehrten Lehrer mögen meines dauernden Dankes versichert sein.

Fig. 1.

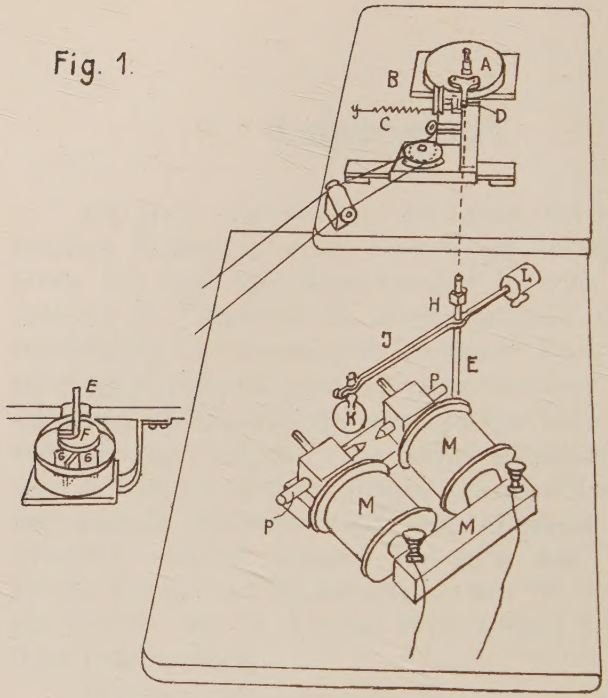
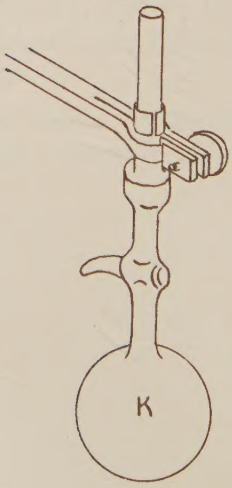


Fig. 2.



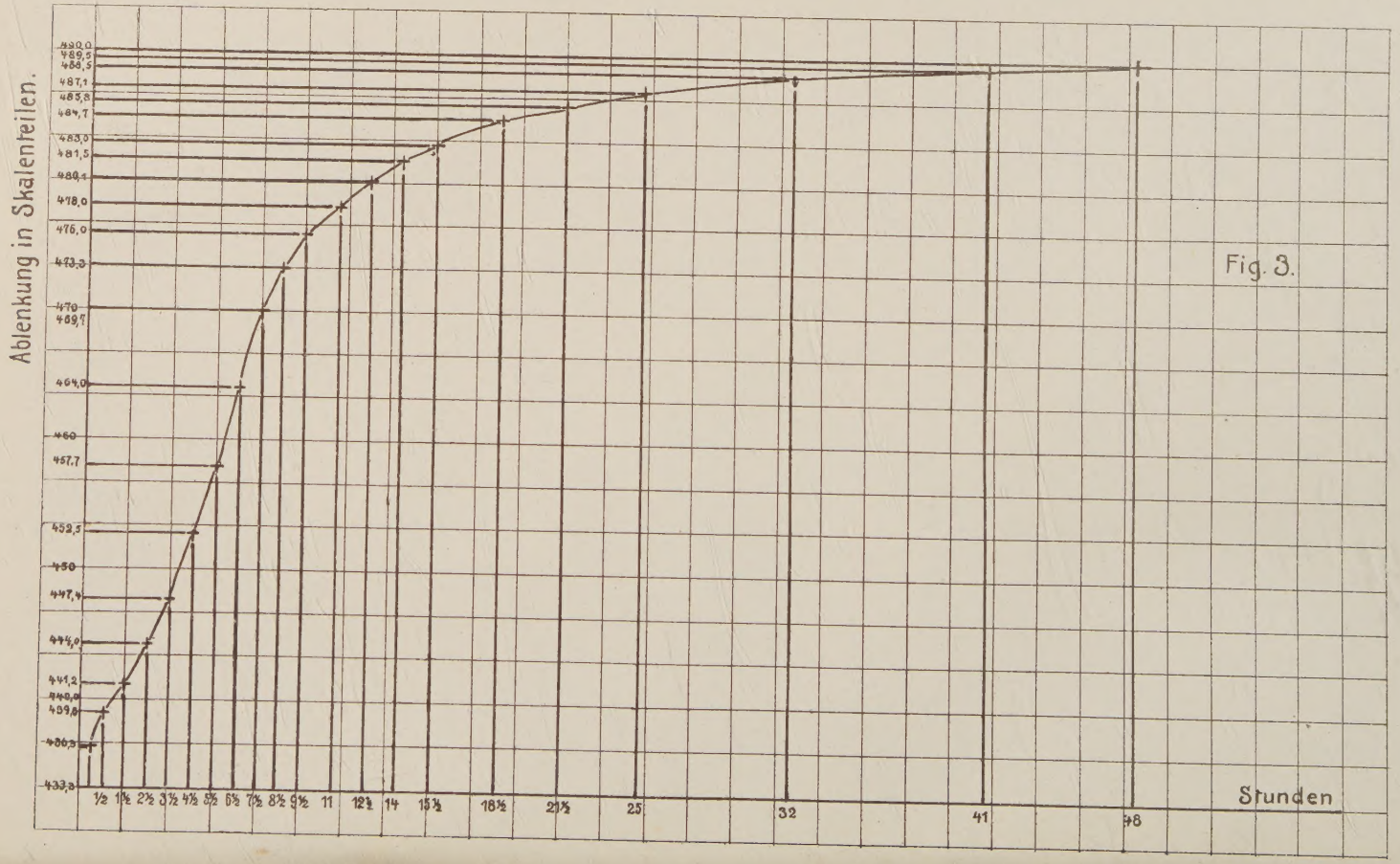

Ablenkung in Skalenteilen.
490,0
489,5
488,5
487,1
485,8
484,7
483,0
481,5
480,1
478,0
476,0
473,3
470
469,1
464,0
460
457,7
452,5
450
447,4
444,9
441,2
440,0
439,6
436,3
433,8
½ 1½ 2½ 3½ 4½ 5½ 6½ 7½ 8½ 9½ 11 12½ 14 15½ 18½ 21½ 25 32 41 48
Stunden

Fig. 3.